

硫ヒ鉄鉱に起因するヒ素汚濁水発生の機構と その抑制に関する研究

学位論文内容の要旨

天然鉱物に起因するヒ素(As)汚濁水の発生が国内外で深刻な問題となっている。このような As 汚濁水は、例えば、急速に土地の開発利用が進んだ結果、地下水位が低下し、土壌中のヒ素含有鉱物が空気に触れるようになって風化溶解する場合や、資源開発、トンネル・ダム工事などに伴ってヒ素を含む岩盤、地盤が掘削され、この掘削ズリや掘削跡が適正に処理されない場合に発生する。しかし、As 汚濁水の発生防止法や汚染環境の修復法はまだ確立されておらず、その開発が喫緊の課題となっている。この課題を解決するためには、含 As 鉱物の溶解や溶存 As の動態に及ぼす諸要因の影響を把握する必要があるが、自然環境中においては各種の化学種、微生物や鉱物が含ヒ素鉱物と共存しており、それらの影響を As 汚濁防止の観点から総合的に調べた研究は少ない。

以上のことから、本論文では、代表的な含 As 鉱物として硫ヒ鉄鉱(FeAsS)を取り上げ、その溶解と溶出 As の動態に及ぼす諸要因の影響を系統的に調べ、As の溶出や液相からの除去・固定に及ぼす共存化学種、微生物および鉱物の影響を明らかにした。また、硫ヒ鉄鉱の溶解抑制法についても検討し、ある種の有機酸の添加が溶解抑制に有効であることを見出した。以下に各章の概要と主な成果について述べる。

第1章では、本研究の背景と目的、関連する従来の研究と当面する課題および、本論文の構成について述べた。

第2章と第3章では、硫ヒ鉄鉱の溶解に及ぼす共存化学種と硫化鉱物溶解に関わる代表的な微生物の影響を調べた。第2章では、溶存 Fe 化学種や溶存酸素などの影響を調べ、硫ヒ鉄鉱溶解に伴う溶存 As 化学種(As(III)およびAs(V))の生成経路を明らかにした。Fe(III)による硫ヒ鉄鉱の酸化溶解の際には As(III)が溶出するが、酸化剤として溶存酸素が共存すると、溶出 As(III)が硫ヒ鉄鉱を触媒として酸素酸化され、As(V)となる。ただし、この As(III)酸化反応は Fe(II)や Fe(III)によって抑制されるので、これらの Fe 化学種が高濃度に共存する場合には、溶存酸素が存在しても As(V)は生成しない。

第3章では、硫ヒ鉄鉱溶解に及ぼす鉄酸化細菌 *A. ferrooxidans* と硫黄酸化細菌 *A. thiooxidans* の影響を調べ、鉄酸化細菌は溶解を促進するが、硫黄酸化細菌は溶解を著しく抑制することを見出した。*A. ferrooxidans* は、硫ヒ鉄鉱から溶出する Fe(II)を Fe(III)に微生物酸化し、この Fe(III)が硫ヒ鉄鉱に対する酸化剤として作用するので As の溶出を促進する。一方、*A. thiooxidans* は硫ヒ鉄鉱からの As 溶出を著しく抑制したが、見かけ

上の As 溶出抑制効果をもたらす菌体への As 吸着は起こらず、菌の有無により生じる溶解残渣物のモホロジーに顕著な差異が生じていることから、本菌は硫と鉄鉱の酸化溶解反応を抑制するものと結論した。

第4章と第5章では、溶存 As の動態に及ぼす共存鉱物の影響を調べた。第4章では、硫と鉄鉱と共存することの多い含 Fe 二次鉱物ジャロサイトの影響について調べ、本鉱物が As(V)の除去・固定化に寄与することを明らかにした。ジャロサイトによる As(V)除去のメカニズムは pH に依存し、pH3 の時には主としてジャロサイトから溶出してきた Fe(III)が As(V)と共沈することによるものであるが、pH1~2 のときには、Fe(III)との共沈の他にジャロサイトへの As(V)の吸着も関与し、その吸着量は pH が高くなるにつれて多くなる。

第5章では、溶存 As の除去に及ぼす金属硫化物 CuS, PbS, ZnS および FeS の効果を調べ、PbS が As(III)と As(V)のいずれに対しても優れた除去能を持つことを見出した。XRD や SEM-EDX による固相成分のキャラクタリゼーション、As 除去量の pH 依存性の検討結果から、pH2 以下の領域では主として PbS の酸溶解で生じる S²⁻が溶存 As と反応してアモルファスな硫化と素沈殿が生じるのに対し、pH2 以上の領域では PbS への As イオンの吸着により溶存 As が除去されるものと推定された。

第6章では、タンニン酸および木質系バイオマス抽出液の添加により *A. ferrooxidans* 存在下の硫と鉄鉱溶解を抑制することを試みた。タンニン酸は、添加濃度が低濃度の場合には *A. ferrooxidans* の増殖や本菌による Fe(II)酸化を促進し、硫と鉄鉱の溶解を促進したが、多価フェノール誘導体を含む木質系バイオマス抽出液は、その強い酸素吸収作用と還元作用などの効果により硫と鉄鉱の溶解を抑制した。

第7章は結論であり、本研究で得られた成果について総括した。

学位論文審査の要旨

主査 教授 恒川昌美
副査 教授 名和豊春
副査 教授 米田哲朗
副査 助教授 広吉直樹

学位論文題名

硫ヒ鉄鉱に起因するヒ素汚濁水発生の機構と その抑制に関する研究

天然鉱物に起因するヒ素(As)汚濁水の発生が国内外で深刻な問題となっている。このようなAs汚濁水は、例えば、急速に土地の開発利用が進んだ結果、地下水位が低下し、土壌中のヒ素含有鉱物が空気に触れるようになって風化溶解する場合や、資源開発、トンネル・ダム工事などに伴ってヒ素を含む岩盤、地盤が掘削され、この掘削ズリや掘削跡が適正に処理されない場合に発生する。しかし、As汚濁水の発生防止法や汚染環境の修復法はまだ確立されておらず、その開発が喫緊の課題となっている。この課題を解決するためには、含As鉱物の溶解や溶存Asの動態に及ぼす諸要因の影響を把握する必要があるが、自然環境中においては各種の化学種、微生物や鉱物が含ヒ素鉱物と共存しており、それらの影響をAs汚濁防止の観点から総合的に調べた研究は少ない。

このような背景の下に、本研究では、代表的な含As鉱物として硫ヒ鉄鉱(FeAsS)を取り上げ、その溶解と溶出Asの動態に及ぼす諸要因の影響を系統的に調べ、Asの溶出や液相からの除去・固定に及ぼす共存化学種、微生物および鉱物の影響を明らかにしている。また、硫ヒ鉄鉱の溶解抑制法についても検討し、ある種の有機酸の添加が溶解抑制に有効であることを見出している。本論文はこれらの研究成果をまとめたものであり、以下のように7章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的、関連する従来の研究と当面する課題および、本論文の構成について述べている。

第2章と第3章では、硫ヒ鉄鉱の溶解に及ぼす共存化学種と硫化鉱物溶解に関わる代表的な微生物の影響を調べている。第2章では、溶存Fe化学種や溶存酸素などの影響を調べ、硫ヒ鉄鉱溶解に伴う溶存As化学種(As(III)およびAs(V))の生成経路を明らかにしている。Fe(III)による硫ヒ鉄鉱の酸化溶解の際にはAs(III)が溶出するが、酸化剤として溶存酸素が共存すると、溶出As(III)が硫ヒ鉄鉱を触媒として酸素酸化され、As(V)となる。ただし、このAs(III)酸化反応はFe(II)やFe(III)によって抑制されるので、これらのFe化学種が高濃度に共存する場合には、溶存酸素が存在してもAs(V)は生成しない。

第3章では、硫と鉄鉱溶解に及ぼす鉄酸化細菌*A. ferrooxidans*と硫黄酸化細菌*A. thiooxidans*の影響を調べ、鉄酸化細菌は溶解を促進するが、硫黄酸化細菌は溶解を著しく抑制することを見出している。*A. ferrooxidans*は硫と鉄鉱から溶出するFe(II)をFe(III)に微生物酸化し、このFe(III)が硫と鉄鉱に対する酸化剤として作用するのでAsの溶出を促進する。一方、*A. thiooxidans*は硫と鉄鉱からのAs溶出を著しく抑制するが、見かけ上のAs溶出抑制効果をもたらす菌体へのAs吸着は起こらず、菌の有無により生じる溶解残渣物のモホロジーに顕著な差異が生じていることから、本菌は硫と鉄鉱の酸化溶解反応を抑制するものと結論している。

第4章と第5章では、溶存Asの動態に及ぼす共存鉱物の影響を調べている。第4章では、硫と鉄鉱と共存することの多い含Fe二次鉱物ジャロサイトの影響について調べ、本鉱物がAs(V)の除去・固定化に寄与することを明らかにしている。ジャロサイトによるAs(V)除去のメカニズムはpHに依存し、pH3の時には主としてジャロサイトから溶出してきたFe(III)がAs(V)と共沈することによるものであるが、pH1~2のときには、Fe(III)との共沈の他にジャロサイトへのAs(V)の吸着も関与し、その吸着量はpHが高くなるにつれて多くなる。

第5章では、溶存Asの除去に及ぼす金属硫化物CuS、PbS、ZnSおよびFeSの効果を調べ、PbSがAs(III)とAs(V)のいずれに対しても優れた除去能を持つことを見出している。XRDやSEM-EDXによる固相成分のキャラクタリゼーション、As除去量のpH依存性の検討結果から、pH2以下の領域では主としてPbSの酸溶解で生じるS²⁻が溶存Asと反応してアモルファスな硫化ヒ素沈殿が生じるのに対し、pH2以上の領域ではPbSへのAsイオンの吸着により溶存Asが除去される。

第6章では、タンニン酸および木質系バイオマス抽出液の添加により*A. ferrooxidans*存在下の硫と鉄鉱溶解を抑制することを検討している。タンニン酸は、添加濃度が低濃度の場合には*A. ferrooxidans*の増殖や本菌によるFe(II)酸化を促進し、硫と鉄鉱の溶解を増大するが、多価フェノール誘導体を含む木質系バイオマス抽出液は、その強い酸素吸収作用と還元作用などの効果により硫と鉄鉱の溶解を抑制する。

第7章は結論であり、本研究で得られた主な成果について総括している。

これを要するに、著者は、代表的な含ヒ素鉱物である硫と鉄鉱の溶解に起因するヒ素汚濁水発生の機構を明らかにし、あわせて有機酸を用いる硫と鉄鉱の溶解抑制法を見出しており、環境資源工学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。